

## BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-007496  
 (43)Date of publication of application : 13.01.1998

(51)Int.Cl. C30B 29/38  
 C30B 9/06  
 H01L 21/208  
 // H01L 33/00

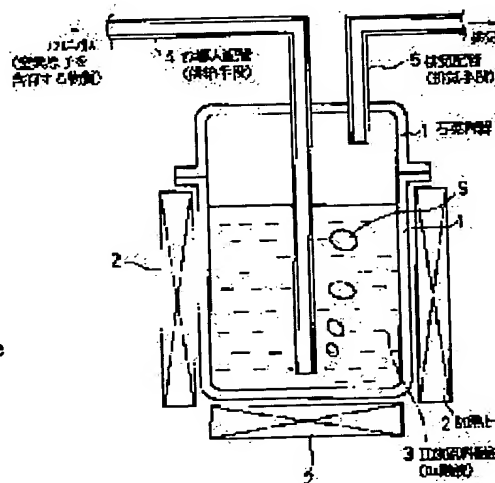
(21)Application number : 08-164811  
 (22)Date of filing : 25.06.1996

(71)Applicant : HITACHI CABLE LTD  
 (72)Inventor : SHIBATA MASATOMO  
 FURUYA TAKASHI  
 UNNO TSUNEHIRO

#### (54) PRODUCTION OF NITRIDE CRYSTAL AND PRODUCTION UNIT THEREFOR

##### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To facilitate the growth of a large-sized bulk single crystal of a group III element nitride such as GaN which has not been available so far.  
**SOLUTION:** A group III element feedstock is charged into a quartz vessel 1, heated by a heater 2 and melted. The resultant melt 3 is then fed with a nitrogen-contg. material such as ammonia gas via a gas charge piping 4 to carry out a reaction and dissolve the resultant nitride in the melt 3. While continuing the feed and reaction, the melt 3 is cooled to effect deposition of the nitride crystal. The above dissolution process and deposition process are then repeated alternately, thus obtaining the objective large-sized nitride crystal.



#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

47

刊行物 5

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-7496

(43) 公開日 平成10年(1998)1月13日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C30B 29/38			C30B 29/38	Z
9/08			9/08	
H01L 21/208			H01L 21/208	Z
// H01L 33/00			33/00	C

審査請求 未請求 請求項の数 6 O/L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-164811

(22) 出願日 平成8年(1996)6月25日

(71) 出願人 000005120

日立電線株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

(72) 発明者 柴田 真佐知

茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線株式会社アドバンスリサーチセンタ内

(72) 発明者 古屋 貴士

茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線株式会社アドバンスリサーチセンタ内

(72) 発明者 海野 恒弘

茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線株式会社アドバンスリサーチセンタ内

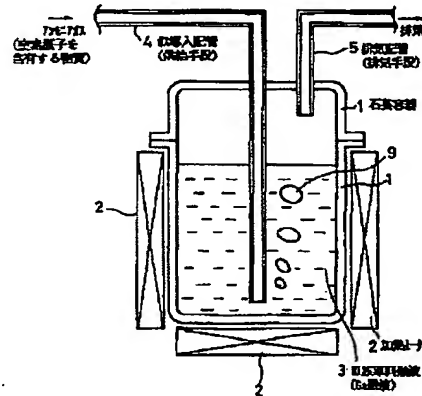
(74) 代理人 弁理士 松本 孝

(54) 【発明の名称】 窒化物結晶の製造方法およびその装置

(57) 【要約】

【課題】 これまで得られなかったGaN等、III族元素窒化物の大形バルク単結晶を容易に成長できるようにする。

【解決手段】 石英容器1内にIII族原料を入れて、これを加熱ヒータ2で加熱して融解する。融解したIII族原料融液3にガス導入配管4を通して窒素原子を含有するアンモニアガスなどの物質を供給反応させて、III族原料融液3中にその窒化物を溶解させる。この供給反応を継続しつつIII族原料融液3を冷却して窒化物結晶を析出させる。これらの溶解工程と析出工程を交互に繰り返して大形の窒化物結晶を得る。



46

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 III 族原料を加熱、融解し、これに窒素原子を含有する物質を供給反応させて、III 族原料融液中にその窒化物を溶解させる工程と、上記反応を継続しつつIII 族原料融液を冷却して窒化物結晶を析出させる工程とを交互に繰り返すことを特徴とする窒化物結晶の製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載の窒化物結晶の製造方法において、III 族原料融液中に温度勾配を設けたことを特徴とする窒化物結晶の製造方法。

【請求項3】 請求項2に記載の窒化物結晶の製造方法において、温度勾配を設けたIII 族原料融液中の低温度部に種結晶を配したことを特徴とする窒化物結晶の製造方法。

【請求項4】 III 族原料がAl、Ga、Inのうちのいずれかであり、且つ窒素原子を含有する物質がアンモニアガスまたはヒドラジンガスである請求項1ないし3のいずれかに記載の窒化物結晶の製造方法。

【請求項5】 III 族原料を収納する容器と、容器内のIII 族原料を加熱して融解させると共に、III 族原料融液中に温度勾配を形成する加熱手段と、温度勾配を形成したIII 族原料融液中の低温度部に種結晶を支持する結晶支持棒と、容器内のIII 族原料融液に窒素原子を含有する物質を供給する供給手段と、容器内に供給された窒素原子を含有する物質のうち、III 族原料融液と反応しなかった余剰分を排気する排気手段とを備えた窒化物結晶の製造装置。

【請求項6】 上記結晶支持棒を冷却する冷却手段を加えた請求項5に記載の窒化物結晶の製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、窒化物結晶の製造方法およびその装置に係り、特に従来大形結晶を得るのが困難であったGaN、AlN、InN等のIII 族元素の窒化物結晶の製造に好適なものに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 GaNの結晶粉末を製造する方法としては、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のGaの融化物をアンモニアと反応させて製造するCVD法、HVPE法、MOVPE法が実用化されており、これによって製造された粉末が試薬用に市販されている。これ以外のGaNの結晶を製造する方法としては、S. Porowski (文獻1)、D. Elwell (文獻2)らによって発表されている。

【0003】 文獻1のものは、高真空ガス圧の下でIII 族原料を融解してIII 族の窒化物結晶を成長するもので、非常に高い圧力を必要とするため、結晶の製造が危険且つ困難であり、その割りに得られた結晶のサイズは数mm程度と小さい。

【0004】 また、文獻2のものは、ガリウム等のIII 族原料の融液にアンモニア等の窒素を含有する物質を反

応させてIII 族の窒化物が飽和に達するまで溶解させ、この飽和溶液を冷却することで、III 族元素の窒化物結晶を析出させる方法であるが、これも得られる結晶のサイズは小さい。

【0005】 文獻1: "Prospects for high-pressure crystal growth of III-V nitrides" S. Porowski, J. Jun, P. Perlin, I. Grzegory, H. Teisseyre and T. Suski, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 137: Chapter 4 Paper presented at the 5th SiC and Related Materials Conf., Washington, DC, 1993

文獻2: Journal of Crystal Growth 66(1984)45-54 "Crystal Growth of GaN by the Reaction Between Ga and NH<sub>3</sub>" D. Elwell et al.等

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 一般に窒化物の溶解度は非常に小さいため、上述した文獻1、文獻2の方法では結晶の収率が低すぎて、実用的な大きさの結晶を得ることはできなかった。したがって、いまだに大形のIII 族窒化物結晶を容易に製造することのできる方法は存在せず、その結果、次のような問題が生じていた。

【0007】 (1) GaNに代表されるIII 族元素の窒化物結晶は、青色発光素子用の材料として注目を集めている。素子を作成するためには、基板の上に例えばGaN結晶等をエピタキシャル成長させる必要がある。このエピタキシャル成長においては、成長する結晶中の亜の発生を防止するために、基板となる結晶の格子定数や熱膨張率が、その上に成長する結晶と同一であることが理想的であるが、これまで大形のGaN結晶を製造することができなかったために、やむなくサファイア基板などで代用してきた。

【0008】 (2) GaAsやGaP等の半導体結晶中に窒素をドーピングすることが要請される場合があるが、窒素をドーピングする場合、GaN等の窒化物結晶をドーパントとして用いると、ドーピング率が向上することが知られている。しかし、従来市販されていたGaN結晶はCVD法等で作られる粉末状のものが主流で、高価な割りに純度が低く、またその形状に起因して半導体融液に溶けにくいといった問題があった。

【0009】 本発明の目的は、上述した従来技術の問題点を解消し、GaN等のIII 族元素の窒化物結晶、特に、これまで得られなかった大形のバルク単結晶を容易に成長させることのできる窒化物結晶の製造方法およびその装置を提供することにある。

【0010】 また、本発明は、青色発光素子用の基板、および安価で純度が高く半導体融液に溶けやすいドーパントを実現可能にする窒化物結晶の製造方法およびその装置を提供することにある。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明は、文獻2に示されたD. Elwellらの方法に着目し、飽和溶液の冷却と昇温

を繰り返せば大きな結晶を得ることができるとの知見を得て創案されたものである。

【0012】請求項1に記載の発明は、III族原料を加熱、融解し、これに窒素原子を含有する物質を供給反応させて、III族原料融液中にその窒化物を溶解させる工程と、上記反応を継続しつつIII族原料融液を冷却して窒化物結晶を析出させる工程とを交互に繰り返すことを特徴とする窒化物結晶の製造方法である。

【0013】本発明の製造方法のように、融液温度を繰り返し昇降させると、析出結晶を大形にすることができるので、窒化物の溶解度が小さくても、結晶の収率を高くすることができ、実用的な結晶を得ることができる。この場合、窒化物の飽和溶液を冷却して析出させた結晶は、溶媒であるIII族原料融液を再度昇温する際に、再び溶解してしまうおそれがあるため、融液を昇温させている間にもIII族原料融液にアンモニア等の物質を反応させ続けることで、一旦析出した結晶が再溶解するのを防いでいる。これを可能とするのは、結晶が融液に溶解する速度が、アンモニア等のガスが融液と反応して窒化物を溶解させる速度に比べて十分に遅いため、結晶が再溶解する量は無視できるほど少ないからである。

【0014】請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、III族原料融液中に温度勾配を設けたことを特徴とする窒化物結晶の製造方法である。III族原料融液中に温度勾配を設けた場合には、III族原料融液の低温部で窒化物結晶を優先的に成長させることができる。

【0015】請求項3に記載の発明は、請求項2に記載の発明において、III族原料融液中に温度勾配を設け、温度勾配を設けたIII族原料融液中の低温部に種結晶を配したことを特徴とする窒化物結晶の製造方法である。III族原料融液中に温度勾配を設けて、その低温部に種結晶を配した場合には、種結晶に窒化物結晶が析出し、それを核に容易に窒化物結晶が成長していくので、窒化物結晶をより大きく成長させることができる。

【0016】請求項4に記載の発明は、請求項1ないし3に記載の発明において、III族原料がAl、Ga、Inのうちのいずれかであり、且つ窒素原子を含有する物質がアンモニアガス(NH<sub>3</sub>)またはヒドラジンガス(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)である窒化物結晶の製造方法である。窒素原子を含有する物質がアンモニアガスまたはヒドラジンガスである場合には、危険な原料を使用する必要もなく、安全である。

【0017】請求項5に記載の発明は、III族原料を収納する容器と、容器内のIII族原料を加熱して融解させると共に、III族原料融液中に温度勾配を形成する加熱手段と、温度勾配を形成したIII族原料融液中の低温部に種結晶を支持する結晶支持棒と、容器内のIII族原料融液に窒素原子を含有する物質を供給する供給手段と、容器内に供給された窒素原子を含有する物質のうち、II

I族原料融液と反応しなかった余剰分を排気する排気手段とを備えた窒化物結晶の製造装置である。

【0018】本発明の製造装置の作用を説明すると、まず、III族原料を容器に収納し、加熱手段により容器内のIII族原料を加熱して融解させる。このとき加熱手段の加熱量を不均一にしてIII族原料融液中に温度勾配を形成してやる。結晶支持棒に種結晶を支持して温度勾配を形成したIII族原料融液中の低温部に種結晶を配する。次に、供給手段から容器内の原料融液に窒素原子を含有する物質を供給する。窒素原子を含有する物質を供給すると、原料融液と窒素原子とが反応してIII族原料融液中にその窒化物が溶解する。この供給反応を継続しながら、加熱手段の加熱を停止して、III族原料融液を冷却して窒化物結晶を析出させる。上記した加熱と冷却による窒化物の溶解と窒化物の析出を交互に繰り返すことにより窒化物結晶を種結晶上に析出していく。この過程で、容器内に供給される窒素原子を含有する物質のうち、原料融液と反応しなかった余剰分を排気手段から排気する。

【0019】請求項6に記載の発明は、請求項5に記載の発明において、上記結晶支持棒を冷却する冷却手段を加えた窒化物結晶の製造装置である。結晶支持棒を冷却する冷却手段を加えると、結晶支持棒に支持された種結晶がより一層有効に冷却されるので、結晶の収率を格段と高くすることができる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明する。

【0021】(実施例1)本発明の一実施例として、図1に示すような窒化物結晶の製造装置を製作した。これはIII族原料を収納する石英容器1と、石英容器1の底部を含む外周に設けられ石英容器1内のIII族原料を加熱して融解させる加熱ヒータ2と、石英容器1内のIII族原料融液3に窒素原子を含有する物質を供給するガス導入配管4と、石英容器1内に供給される窒素原子を含有する物質のうち、III族原料融液3と反応しなかった余剰分を排気する排気配管5とを備えて構成される。

【0022】この装置を用いて、GaN結晶の成長を行った例を述べる。内径70mm、高さ150mmの石英容器1にGaを3000g収納し、加熱ヒータ2でGaを50℃まで加熱してGa融液3を形成した。続いて、ガス導入配管4を使ってGa融液3中にアンモニアガスを1.0l/minの流量で吹き込みながら、Ga融液3を1000℃まで昇温した。融液3に吹き込まれたガスは、一部融液と反応して溶解するが、反応に寄与しなかった余剰のアンモニアガス9は、泡となって融液3内を通過し、石英容器1上部の空間に出て、排気配管5を通じて石英容器1外に排出される。排出されたアンモニアガスは、複式の除灰装置を通して大気放出する。

【0023】結晶成長は、融液3を1000℃の状態

2時間保持した後、融液温度を $-100^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の速度で $800^{\circ}\text{C}$ まで降溫し、引続き $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で $1000^{\circ}\text{C}$ まで昇溫した。この昇降温を1サイクルとして、これを10サイクル連続して行った後、加熱ヒータ2による加熱を中止して融液3を室温まで冷却した。この間、アンモニアガスは初期の流速のまま流し続けた。

【0024】冷却したGa融液3を石英容器1から取り出し、塩酸にGaを溶かして濾紙で濾したところ、直径 $0.5\sim 6\text{mm}$ のGa単結晶の粒が大量に得られた。得られたGa単結晶の総重量は $61\text{g}$ であった。

【0025】(実施例2) 実施例1と同様の装置を用い、同様の方法で、昇降温の速度だけを次のように変えて結晶成長を行った。 $1000^{\circ}\text{C}$ に加熱するまでは実施例1と同じであるが、融液3を $1000^{\circ}\text{C}$ の状態で2時間保持した後、融液温度を $-20^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の速度で $800^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。その後、 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で $1000^{\circ}\text{C}$ まで昇溫した。この昇降温を1サイクルとして、これを3サイクル連続して行った後、加熱ヒータ2による加熱を中止して融液3を室温まで冷却した。

【0026】冷却したGa融液3を石英容器1から取り出し、塩酸にGaを溶かして濾紙で濾したところ、直径 $4\sim 20\text{mm}$ の平板なGa単結晶が多数得られた。得られたGa単結晶のうち、最大のものは、 $19\text{mm}\times 22\text{mm}\times 2.1\text{mm}$ の六角平板状であった。

【0027】(実施例3) 実施例3として、図2に示すような装置を製作してGa単結晶を成長した例を述べる。装置構造は上述した実施例1および実施例2で示したものの(図1)と基本的には同じであるが、異なる点が2点ある。1つは、石英容器1と加熱ヒータ2の位置関係を調節することで、Ga融液3内の深さ方向に温度分布をもたせ、Ga融液深さが浅くなるにしたがって温度が低くなるようにした点である。融液3内の深さ方向の温度分布は図3に示すようになっている。2つは、冷却器7のついた結晶支持棒6を設けた点であり、Ga融液3内の上方に、予め成長させておいたGa単結晶の粒を種結晶8として保持しておくことのできる結晶支持棒6を設け、この支持棒6は冷却器7によって冷却されており、支持棒6の先端に取り付けられた種結晶8がGa融液3内で常に最も低い温度に保たれるようにしている。

【0028】この装置を用いて、実施例2に示した条件で融液に温度サイクルを与えて、結晶成長を行った。本装置を用いると、結晶は、最低温度におかれた種結晶8上に優先的に成長するため、1個の大形単結晶を育成することができる。この実施例では、 $36\text{mm}\times 36\text{mm}\times 19\text{mm}$ 、重量 $16.1\text{g}$ の六角柱状結晶を成長することができた。

【0029】上述したように、実施例1～3によれば純度の高い大形のGa単結晶を得ることができるので、この結晶を基板に用いれば、青色発光ダイオードの高効率化や長寿命化に有効だけでなく、未だ実用化に至って

いない青色発光レーザーダイオードの実用化を推進する上にも大きく貢献できる。

【0030】また、実施例により得られるGa単結晶は、安価で純度が高く、また半導体融液に溶けやすい形状をしているので、GaAsやGaP等の半導体結晶中に窒素をドーブするドーパントとして最適であり、ドーブ効率を向上することができる。

【0031】なお、上述した実施例1～3において、Ga中のGa単結晶の飽和モル濃度は、正確には求められていないが、概算で $1000^{\circ}\text{C}$ において $3.51\times 10^{-3}\text{mol}/\text{dm}^3$ 、 $800^{\circ}\text{C}$ において $3.52\times 10^{-4}\text{mol}/\text{dm}^3$ 程度であり、Ga融液を $800^{\circ}\text{C}$ から $1000^{\circ}\text{C}$ の間で昇溫させれば、Ga融液を $3000\text{g}$ 使用したとき、一回の昇降温で理論的には約 $11\text{g}$ 、実際の成長でも数gのGa単結晶を得ることができる。

【0032】Ga融液の温度をもっと上げることができれば、Ga単結晶の飽和濃度も大きくなり、一度に多量の結晶を析出させることができるようになるが、融液を収納する容器材質や加熱用のヒータ材質(または、加熱方法そのもの)に制限が加わるため、現実的には、高くても $1200^{\circ}\text{C}$ 程度が実用的な上限であろう。降溫時に融液を何度まで冷却するかに関しては、 $800^{\circ}\text{C}$ 程度が適当であると考えられる。それ以上下げても結晶の析出量はさほど増えず、却って次の昇溫時に無駄な時間と電力を消費するだけになってしまうからである。

【0033】以上のような理由で実施例では昇降温範囲を $800^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ としたが、原理的には温度の最適値を一意的に決めることはできない。また、昇降温の速度に関しては、降溫速度が遅いほど成長する結晶の析出数が少なく、結晶粒径は大きくなる傾向にあるが、成長装置の容量によっても冷却速度と析出結晶径の関係は大きく変わるので、装置毎に所望の結晶サイズに合わせて設定する必要がある。なお、容器内の雰囲気圧力は、高い窒化物の溶解度が増すため、結晶の収率がよくなるが、従来の文献1のような高圧は必要としないものの、特に最適値が決められるものではない。

【0034】なお、上記実施例1～3では、本発明の要部分を示す石英容器周りだけについて説明したが、石英容器1の周辺機器として、ガス流量を調節するマスフローコントローラや加熱ヒータ2の温度を自動的にプログラム制御することのできる温度調節器を組み合わせたシステムを構築すると、より結晶成長の制御が容易になる。

【0035】

【発明の効果】本発明の窒化物結晶の製造方法によると、特に従来成長させることができなかった大形のバルク単結晶を容易かつ安価に成長させることができる。その結果、青色発光素子用の基板、および安価で純度が高く半導体融液に溶けやすい窒化物結晶ドーパントを実現できる。また、従来HVP Eで使用されてきた塩素などのガスや、MOVPE法で使用されている有機金属など

51

の危険な原料を使用する必要もなく安全である。

【0038】また、本発明の窒化物の製造装置によると、III 族の窒化物結晶を簡単な装置によって適切に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1および第2の実施例にかかるGaN結晶の製造装置の断面模式図である。

【図2】本発明の第3の実施例にかかるGaN結晶の製造装置の断面模式図である。

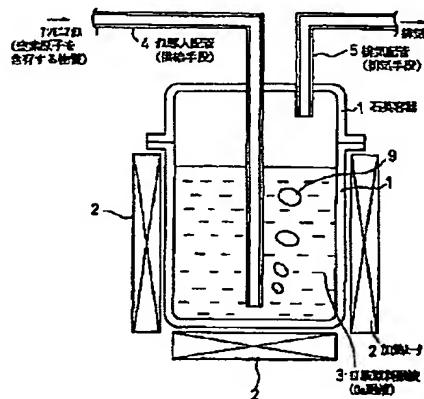
【図3】第3の実施例にかかる融液内の温度分布を示す

図である。

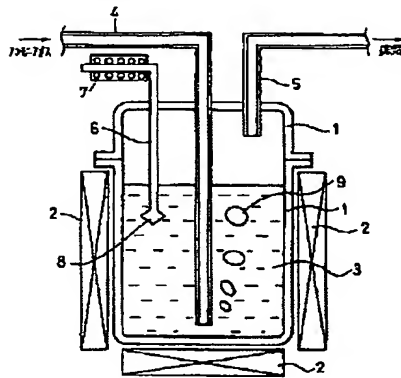
【符号の説明】

- 1 石英容器
- 2 加熱ヒータ
- 3 III 族原料融液 (Ga 融液)
- 4 ガス導入配管
- 5 排気配管
- 6 結晶支持棒
- 7 冷却器
- 8 GaN 種結晶

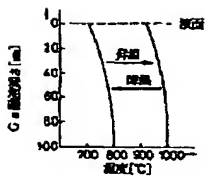
【図1】



【図2】



【図3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**